

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2004 年 6 月 17 日 (17.06.2004)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2004/050721 A1

- (51) 国際特許分類<sup>7</sup>: C08F 8/00, 8/30 254-8601 神奈川県 平塚市 追分 2 番 1 号 横浜ゴム株式会社 平塚製造所内 Kanagawa (JP). 知野 圭介 (CHINO, Kelsuke) [JP/JP]; 〒254-8601 神奈川県 平塚市 追分 2 番 1 号 横浜ゴム株式会社 平塚製造所内 Kanagawa (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2003/015354
- (22) 国際出願日: 2003 年 12 月 1 日 (01.12.2003)
- (25) 国際出願の言語: 日本語 (74) 代理人: 青木 篤, 外 (AOKI, Atsushi et al.); 〒105-8423 東京都 港区 虎ノ門 三丁目 5 番 1 号 虎ノ門 3 7 森ビル 青和特許法律事務所 Tokyo (JP).
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ: 特願2002-353831 2002 年 12 月 5 日 (05.12.2002) JP (81) 指定国 (国内): US.
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 横浜ゴム株式会社 (THE YOKOHAMA RUBBER CO., LTD.) [JP/JP]; 〒105-8685 東京都 港区 新橋 5 丁目 3 6 番 1 1 号 Tokyo (JP). (84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR).
- (72) 発明者; および  
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 尾ノ井 秀一 (ONOI, Hidekazu) [JP/JP]; 〒254-8601 神奈川県 平塚市 追分 2 番 1 号 横浜ゴム株式会社 平塚製造所内 Kanagawa (JP). 川面 哲司 (KAWAZURA, Tetsuji) [JP/JP]; 〒254-8601 神奈川県 平塚市 追分 2 番 1 号 横浜ゴム株式会社 平塚製造所内 Kanagawa (JP).
- 添付公開書類:  
— 国際調査報告書
- 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: PROCESS FOR PRODUCING MODIFIED POLYMER

(54) 発明の名称: 変性ポリマーの製造方法

(57) Abstract: A process for producing a modified polymer improved in adhesiveness and processability, which comprises causing a polymer, e.g., an elastomer, to generate a carbon radical and, after or simultaneously with the radical generation, reacting the polymer with a compound having in the molecule a free radical stably present at ordinary temperature in the presence of oxygen to thereby incorporate into the polymer an organic group derived from the compound having the free radical.

(57) 要約: エラストマーなどのポリマーに炭素ラジカルを発生させた後、又は発生させながら、そのポリマーと、酸素存在下において常温で安定に存在するフリーラジカルを分子中に有する化合物とを反応させることによって、ポリマー中に前記フリーラジカルを有する化合物に由来する有機基を導入して、接着性や加工性の改善された変性ポリマーを製造する方法。

501-228



WO 2004/050721 A1

## 明 細 書

## 変性ポリマーの製造方法

## 技術分野

本発明は変性ポリマーの製造方法に関し、更に詳しくはエラストマーなどのポリマーに酸素存在下に常温で安定に存在するフリーラジカル（以下、安定フリーラジカルという）を分子中に有する化合物を反応させて変性ポリマーを製造する方法に関する。

## 背景技術

例えば特開平 1 0 - 1 8 2 8 8 1 号公報に記載されているように、TEMPO（即ち、2, 2, 6, 6-テトラメチル-1-ピペリジニルオキシラジカル）などの安定フリーラジカルをゴムに配合してゴム組成物の物性、特に加工性や耐摩耗性などの物性を改善することが提案されている。また、特開平 8 - 2 3 9 5 1 0 号公報には、TEMPO誘導体をポリマー中に含有させることによりポリマーの老化を防ぐことが提案されている。しかしながら、ゴムなどのポリマーに積極的に炭素ラジカルを発生させることによりこの安定フリーラジカルを分子中に有する化合物を用いてポリマーを変性することに関する文献はみあたらない。

## 発明の開示

従って、本発明はエラストマーなどのポリマーを変性してポリマーの接着性や加工性を改良することを目的とする。

本発明に従えば、ポリマーに炭素ラジカルを発生させた後、又は発生させながら、そのポリマーと安定フリーラジカルを分子中に有

する化合物とを反応させることを含んでなる、ポリマー中に前記フリーラジカルを有する化合物に由来する有機基を導入した変性ポリマーを製造する方法が提供される。

#### 発明を実施するための最良の形態

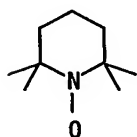
TEMPOなどの安定フリーラジカルを有する化合物は光、熱又は機械的にゴムが切断されて発生したラジカルを速やかにトラップする。しかし、エラストマーの分子中に官能基を導入しようとした場合にはTEMPOなどの安定フリーラジカルを有する化合物のみではエラストマーを十分に変性することはできないので、本発明者らは、ポリマー分子鎖上に積極的に炭素ラジカルを発生させることによりエラストマー分子中に所望の官能基を導入することに成功し、本発明をするに至った。

本発明に従って変性することができるポリマーとしては、例えば天然ゴム（NR）、ポリイソプレンゴム（IR）、各種スチレンーブタジエン共重合体ゴム（SBR）、各種ポリブタジエンゴム（BR）、アクリロニトリルーブタジエン共重合体ゴム（NBR）、ブチルゴム（IIR）、クロロプレンゴム（CR）などのジエン系ゴム、エチレンープロピレン共重合体ゴム（EPM, EPDM）、クロロスルホン化ポリエチレン（CSM）、エピクロロヒドリンゴム（CO, ECO）、アクリルゴム（ACM, ANM）、多硫化ゴム（OT）などのオレフィン系ゴムが例示される。また本発明に従って変性することができる熱可塑性エラストマーとしてはポリスチレン系TPE（SBS, SIS, SEBS）、ポリオレフィン系TPE、ポリ塩化ビニル系TPE、ポリウレタン系TPE、ポリエステル系TPE、ポリウレタン系TPE、ポリアミド系TPEなどが例示される。更に本発明に従って変性することができるポリオレフィ

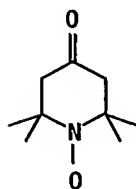
ンとしては、例えば、ポリエチレン（PE）、ポリプロピレン（PP）、ポリビニルクロライド（PVC）、塩素化ポリマー（CPE, CPP）、ポリスチレン（PS）、スチレン-アクリロニトリル共重合体（SAN）、アクリロニトリル-ブタジエーン-スチレン（ABS）、ポリアミド（PA）、アセタール樹脂（POM）、ポリフェニレンオキシド（PPO）、ポリエステル、ポリカーボネート（PC）、ポリスルホン、ポリケトン、ポリアクリロニトリル（PAN）、ポリイミド（PI）、液晶ポリマー（LCP）などが挙げられる。

一方、本発明において使用することができる酸素存在下において常温で安定に存在するフリーラジカルを分子内に含む化合物としては、以下の化合物を例示することができる。

#### ニトロキシドラジカル

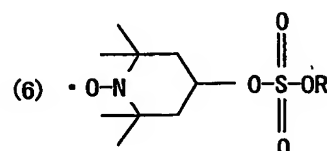
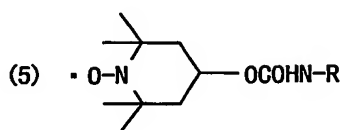
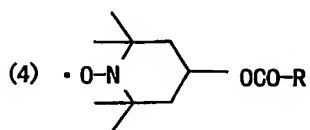
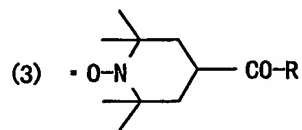
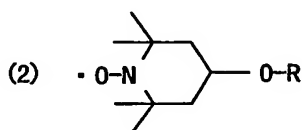
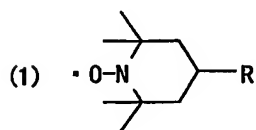


2,2,6,6-テトラメチル-1-ピペリジニルオキシ(TEMPO)

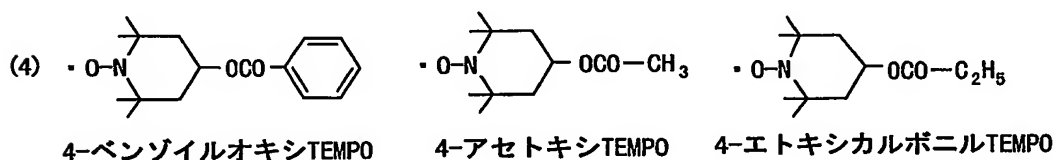
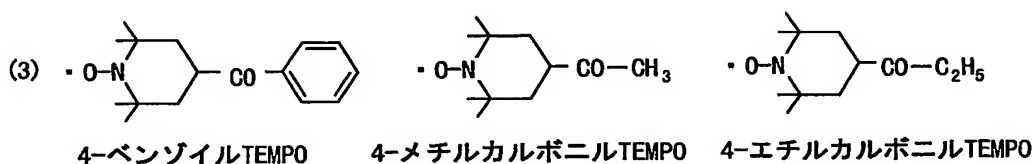
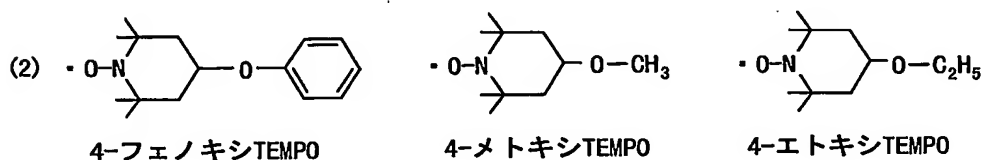
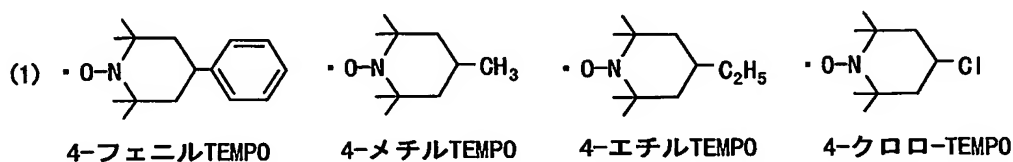


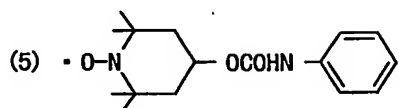
4-オキシTEMPO

#### 一般式

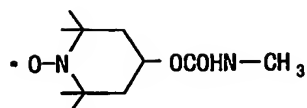


(式(1)～(6)において、Rは炭素数1～30のアルキル基、アリル基、アミノ基、イソシアネート基、ヒドロキシ基、チオール基、ビニル基、エポキシ基、チイラン基、カルボキシ基、カルボニル基含有基(例えば、無水コハク酸、無水マレイン酸、無水グルタン酸、無水フタル酸などの環状酸無水物)、アミド基、エステル基、イミド基、ニトリル基、チオシアン基、炭素数1～20のアルコキシ基、シリル基、アルコキシシリル基、ニトロ基などの官能基を含む有機基を示す。)

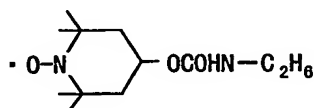




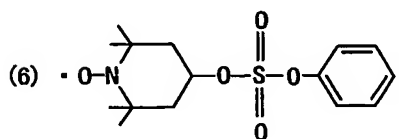
4-(N-フェニルカルバモイルオキシ)TEMPO



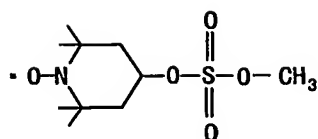
4-(N-メチルカルバモイルオキシ)TEMPO



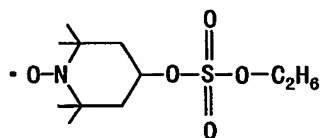
4-(N-エチルカルバモイルオキシ)TEMPO



フェニル (4-TEMPO) サルフェイト

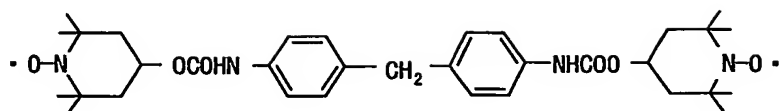


メチル (4-TEMPO) サルフェイト

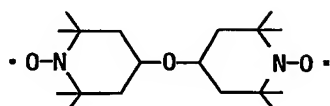
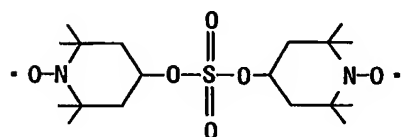
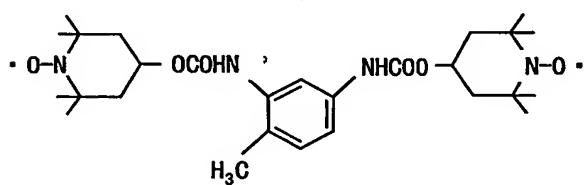
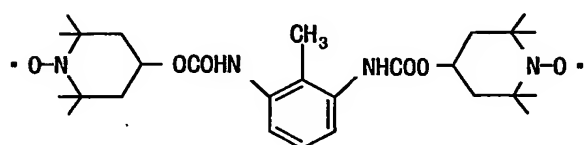
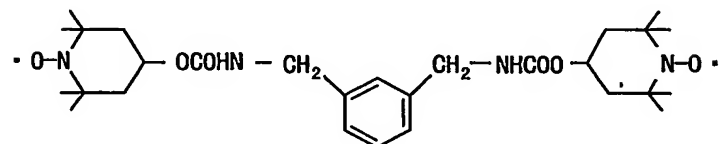
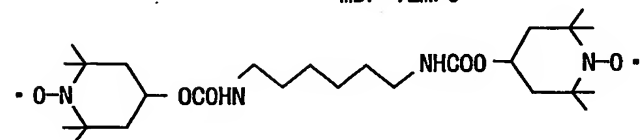


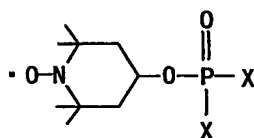
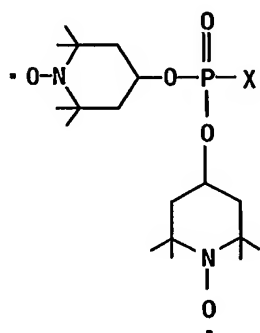
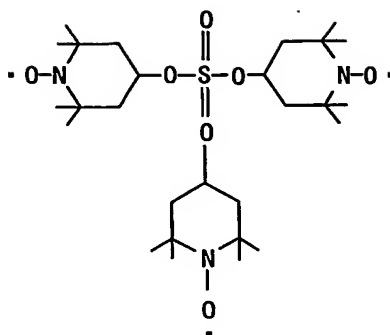
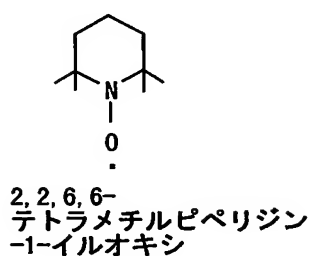
エチル (4-TEMPO) サルフェイト

更にその他の例をあげれば以下の通りである。

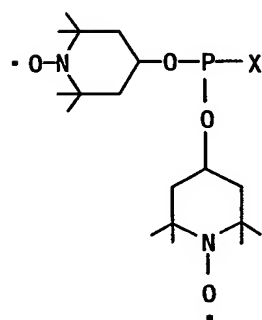
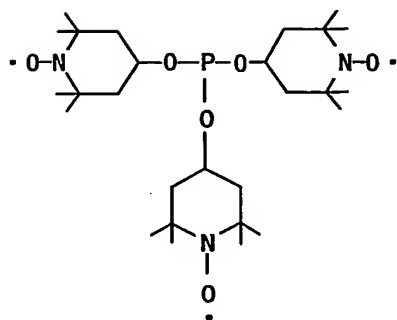


MDP-TEMPO

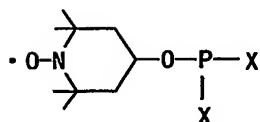
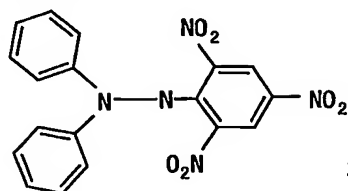




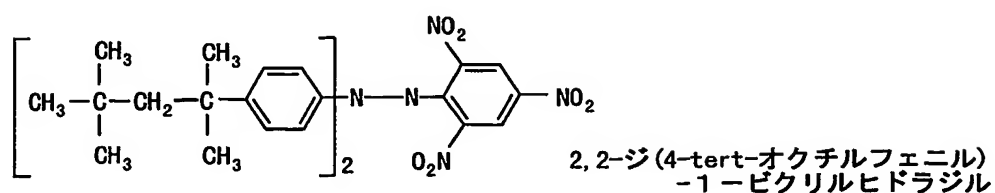
X ; Br又はCl



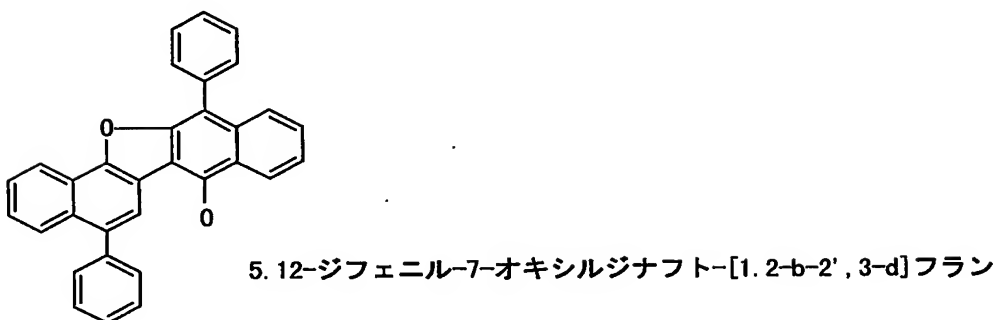
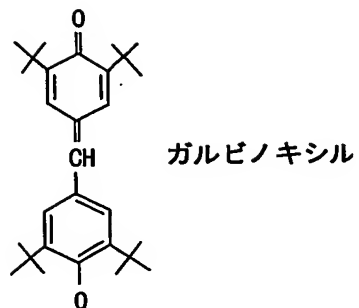
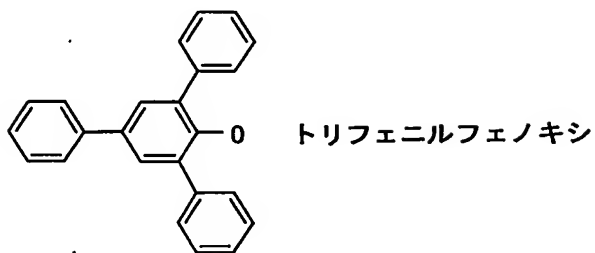
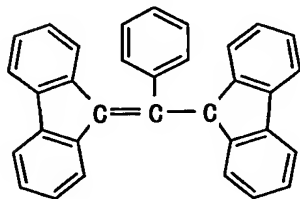
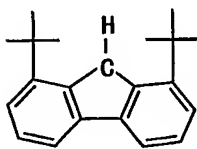
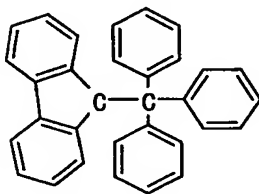
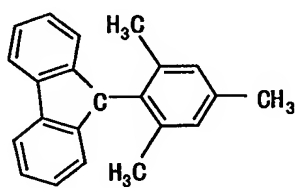
X ; Br又はCl

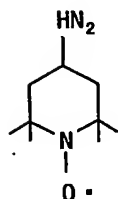
ヒドラジルラジカル

2,2-ジフェニル-1-ピクリルヒドラジル

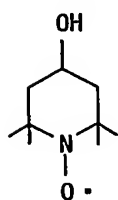




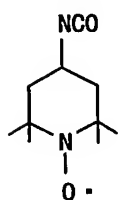
アリロキシラジカルトリチルラジカル $\alpha, \gamma$ -ビスジフェニレン- $\beta$ -フェニルアリル



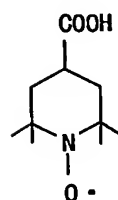
4-アミノ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジニルオキシ-TEMPO



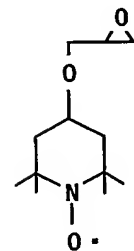
4-ヒドロキシ-TEMPO



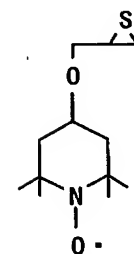
4-イソシアナート-TEMPO



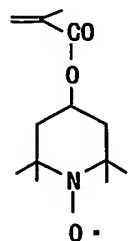
4-カルボキシル-TEMPO



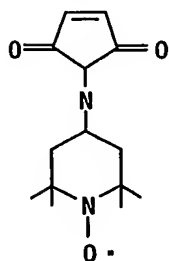
4-TEMPO-グリシジルエーテル



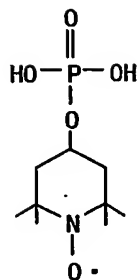
4-TEMPO-チオグリシジルエーテル



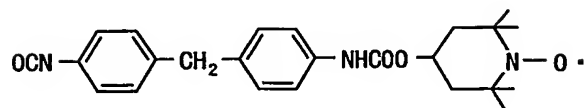
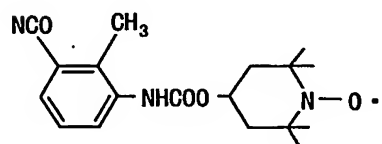
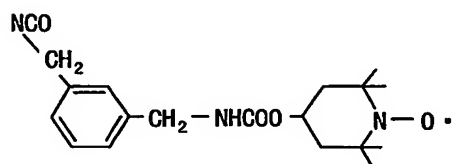
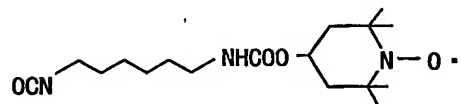
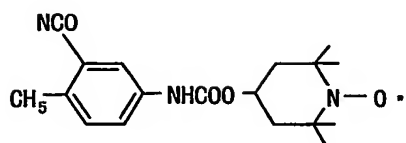
4-メタクリレート-TEMPO

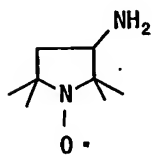


4-マレイミド-TEMPO

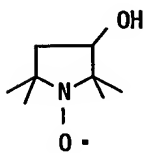


4-ホスホノキシ-TEMPO

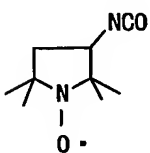




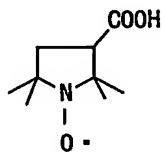
3-アミノ-2,2,5,5-テトラメチル-1-ピロリジニルオキシ  
(3-アミノ-PROXYL)



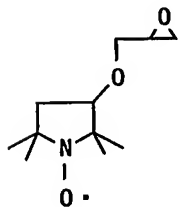
3-ヒドロキシ-PROXYL



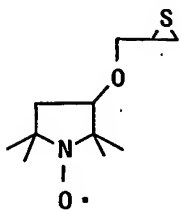
3-イソシアナト-PROXYL



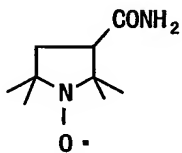
3-カルボキシル-PROXYL



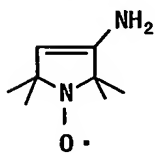
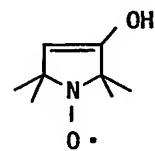
3-PROXYL-グリシジルエーテル



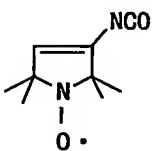
3-PROXYL-チオグリシジルエーテル



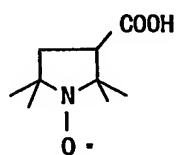
3-カルバモイル-PROXYL

3-アミノ-2,2,5,5-テトラメチル-3-ピロリン-1-オキシ  
(3-アミノ-PRYXYL)

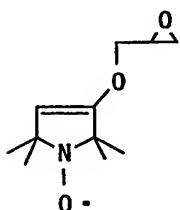
3-ヒドロキシ-PRYXYL



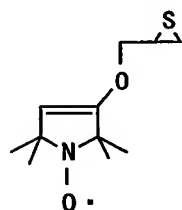
3-イソシアナート-PRYXYL



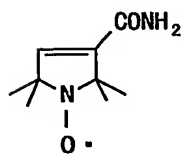
3-カルボキシ-PRYXYL



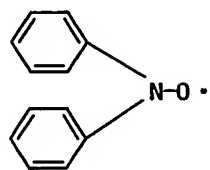
3-PRYXYL-グリシジルエーテル



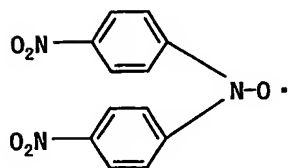
3-PRYXYL-チオグリシジルエーテル



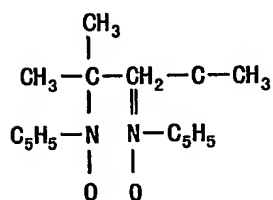
3-カルバモイル-2,2,5,5,-テトラメチル  
-3-ピロリン-1-イルオキシ  
(3-カルバモイル-PRYXYL)



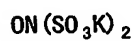
ジフェニルニトロキシ



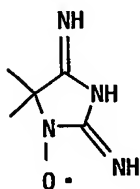
4,4'-ジニトロ-ジフェニルニトロキシ



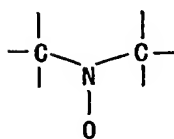
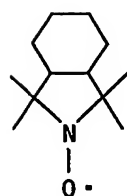
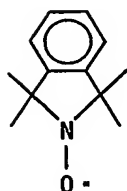
パンフィールドケニヨンのラジカル



フェルミ塩



ポリフィレキシド



本発明において、前記ポリマーに炭素ラジカルを発生させる手段としては、ラジカル開始剤を反応系に添加する方法、電子線、光、熱及び放射線を反応系に適用する方法などを使用することができる。前記ラジカル開始剤としては、例えばベンゾイルパーオキシド (BPO)、*t*-ブチルパーオキシベンゾエート (Z)、ジクミルパーオキシド (DCP)、*t*-ブチルクミルパーオキシド (C)、*t*-ブチルパーオキシド (D)、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ-*t*-ブチルパーオキシヘキサン (2, 5B)、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ-*t*-ブチルパーオキシ-3-ヘキシン (Hexyne-3)、2, 4-ジクロロベンゾイルパーオキシド (DC-BPO)、ジ-*t*-ブチルパーオキシ-ジイソプロピルベンゼン (P)、1, 1-ビス (*t*-ブチルパーオキシ)-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン (3M)、*n*-ブチル=4, 4-ビス (*t*-ブチルパーオキシ) バレレート、2, 2-ビス (*t*-ブチルパーオキシ) ブタンなどの有機過酸化物、及びアゾジカーボンアミド (ADCA)、アゾビスイソブチロニトリル (AIBN)、2, 2'-アゾビス- (2-アミジノプロパン) ジハイドロクロライド、ジメチル 2, 2'-アゾビス (イソブチレート)、アゾビス-シアン吉草酸 (ACVA)、1, 1'-アゾビス- (シクロヘキサン-1-カルボニトリル) (ACHN)、2, 2'-アゾビス- (2, 4-ジメチルバレロニトリル) (ADV N)、アゾビスメチルブチロニトリル (AMBN)、2, 2'-アゾビス- (4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル) などが挙げられる。これらのラジカル発生剤はポリマーと前記のような安定フリーラジカルを有する化合物との反応系 (混合系、接触系) に添加することによってポリマーに炭素ラジカルを発生させることができる。ラジカル開始剤の添加量は、ポリマー 100 重量部に対し、好ましくは 0. 1



～ 6.0 重量部、更に好ましくは 0.2 ～ 3.0 重量部である。

本発明に従えば、ラジカル開始剤に代えて、又はラジカル開始剤に加えて、電子線（例えば  $\beta$  線）、光（例えば UV 光）及び／又は放射線（例えば  $\gamma$  線、X 線）などによってポリマーに炭素ラジカルを発生させることができる。

本発明に従って、ポリマーの変性によってポリマー中に導入される有機基としては、例えば炭素数 1 ～ 30 のアルキル基、アリル基、アミノ基、イソシアネート基、ヒドロキシル基、チオール基、ビニル基、エポキシ基、チラン基、カルボキシル基、カルボニル基含有基（例えば、無水コハク酸、無水マレイン酸、無水グルタン酸、無水フタル酸などの環状酸無水物）、アミド基、エステル基、イミド基、ニトリル基、チオシアン基、炭素数 1 ～ 20 のアルコキシ基、シリル基、アルコキシシリル基などが例示される。

変性ポリマーに加えてジエン系ゴム、ポリオレフィン系ゴム、熱可塑性 TPE、ポリオレフィンなどのポリマー、カーボンブラックやシリカやどの補強性充填剤、加硫又は架橋剤、加硫又は架橋促進剤、各種オイル、老化防止剤、可塑性剤などのタイヤ用、その他一般ゴム用に一般的に配合されている各種添加剤を配合することができ、かかる配合物は一般的な方法で混練、加硫して組成物とし、加硫又は架橋するのに使用することができる。これらの添加剤の配合量も本発明の目的に反しない限り、従来の一般的な配合量とすることができる。

## 実施例

以下、実施例によって本発明を更に説明するが、本発明の範囲をこれらの実施例に限定するものでないことはいうまでもない。

### 実施例 1 ～ 2 及び比較例 1 ～ 3

### 変性用TEMPOの合成

アセトン50mlに溶かしたOH-TEMPO（旭電化工業株式会社製LA7RD）50.0g（0.291mol）にトリレンジイソシアネート（住友バイエルウレタン株式会社製TDI）50.68gを加え、室温で24時間攪拌し、イソシアネート含有率が11.96%であることを確認した（理論値12.13%）。アセトンを減圧留去後、乾燥して生成物を得た。

### 変性ポリマーの製造

表Iに示す配合（重量部）に従ってポリマー（IR）と各配合剤をロールにて混合した。得られた混合物をシート状にし、150mm×150mm×2mmのモールドで、170℃で10分間加熱処理し、変性ポリマーを得た。ただし、比較例3はポリマーと各配合剤をロールにて混合したもので、加熱処理は施していない。

表 I

	実施例 1	実施例 2	比較例 1	比較例 2	比較例 3
IR	100	100	100	100	100
変性用TEMPO	1	2	1	2	2
ラジカル開始剤	0.98	1.95	—	—	1.95
変性率（wt%）	0.23	0.65	0	0	0

（注） IR : Nipol IR-2200（日本ゼオン株式会社）  
 変性用TEMPO : 上記合成参照  
 ラジカル開始剤 : パークミルD-40（日本油脂株式会社）

### 変性率

まず、ポリマーに対するTDI-TEMPOの変性率を求めるための検量線を作製した。IRゴムと変性TEMPOの比を変量した混合物を、それぞれトルエンに均一に溶解し、その混合物のIR分析を行った。検量線は変性TEMPOの $1727\text{ cm}^{-1}$ のピークに対

する I R ゴムの  $1376\text{ cm}^{-1}$  のピーク比及び変性 T E M P O の  $1727\text{ cm}^{-1}$  のピークに対する I R ゴムの  $1448\text{ cm}^{-1}$  のピーク比の、2つのピーク比を平均化し、検量線を作製した。同様に表 I で作製した変性ポリマーのピーク比を算出し、検量線により変性率を求めた。

表 I において、比較例 1 及び 2 は、パーオキサイドを添加していないため、ポリマーに十分な炭素ラジカルが発生できず、変性 T E M P O によるポリマーの変性ができなかった。比較例 3 では、パーオキサイドを添加しているが、加熱処理をしていないため、ポリマーに十分な炭素ラジカルが発生できず、変性 T E M P O によるゴムの変性ができなかった。実施例 1 及び 2 では、パーオキサイドを添加し、加熱処理を施しているため、ポリマーに十分な炭素ラジカルが発生し、変性 T E M P O によるポリマーの変性が可能となった。

#### 実施例 3 ～ 4 及び比較例 4 ～ 5

##### 変性 T E M P O の合成

アセトン 50 ml に溶かした O H - T E M P O (旭電化工業株式会社製 L A 7 R D) 50.0 g ( $0.291\text{ mol}$ ) にトリレンジイソシアネート (住友バイエルウレタン株式会社製 T D I) 50.68 g を加え、室温で 24 時間攪拌し、イソシアネート含有率が 11.96% であることを確認した (理論値 12.13%)。アセトンを減圧留去後、乾燥して生成物を得た。

##### 実施例 3 ～ 4 及び比較例 4 ～ 5 の作製方法

表 II に示す配合 (重量部) に従って、混合 1 では、 $80^{\circ}\text{C}$  の温度に調整したバンバリーミキサーで混合し、 $140^{\circ}\text{C}$  に到達したら放出し、マスターバッチを作製した。その後、混合 2 において、硫黄と促進剤を除く、 $60^{\circ}\text{C}$  の温度に調整したバンバリーミキサーで 5 分間混合し、その後ロールにて硫黄と促進剤を添加し、未加硫ゴム

を得た。

表 I I

	実施例 3	実施例 4	比較例 4	比較例 5
<u>混合 1</u>				
<u>配合 (重量部)</u>				
IR	100	100	—	—
変性用TEMPO	1.2	2.4	—	—
ラジカル開始剤	0.98	1.95	—	—
NP合計	102.18	104.35	—	—
<u>混合 2</u>				
<u>配合 (重量部)</u>				
NP	102.18	104.35	—	—
IR	—	—	100	100
変性用TEMPO	—	—	1.2	2.4
ラジカル開始剤	—	—	0.98	1.95
カーボンブラック	60	60	60	60
亜鉛華	3	3	3	3
ステアリン酸	1	1	1	1
老化防止剤	1	1	1	1
アロマオイル	5	5	5	5
硫黄	2.5	2.5	2.5	2.5
加硫促進剤CZ	1	1	1	1
変性率 (wt%)	0.35	0.51	0	0
<u>接着試験</u>				
引抜き力 (N)	75	87	12	14

(注)

IR : Nipol IR-2200 (日本ゼオン株式会社)  
 ラジカル開始剤 : パークミルD-40 (日本油脂株式会社)  
 カーボンブラック : HTC-100 (中部カーボン株式会社)  
 ステアリン酸 : ビーズステアリン酸 (日本油脂株式会社)  
 老化防止剤 : ノクラック224 (大内新興化学工業株式会社)  
 アロマオイル : デゾレックス3号 (昭和シェル石油株式会社)  
 硫黄 : 油処理硫黄 (株式会社軽井沢製錬所)  
 加硫促進剤CZ : ノクセラーCZ-G (大内新興化学工業株式会社)

#### 接着試験サンプルの作製方法及び試験方法

ポリエステル繊維の1種であるポリエチレンテレフタレート繊維 (PET) からなる繊維コード (3300dtex) をエポキシ化合物 (ジグリセロールトリグリシジルエーテル) 2%水溶液に浸漬し、

120℃で1分間乾燥し、ついで240℃で2分間熱処理した。このようにして処理したポリエステル繊維コードを、未加硫ゴムに所定の長さで埋設し、150℃で30分間加硫し、接着試験サンプルを作製した。接着試験はJIS 1017 T-テスト法に準拠して、試料からコードを引き抜き、この時の引抜き力を測定した。

表IIに示すように、混合1で高い温度に調整したバンバリーミキサーで混合されたマスターバッチを用いたゴム組成物では変性TEMPOによる変性が確認された。このゴム組成物では糸との接着性が向上しているが、変性が確認されなかったゴム組成物については糸との接着性が向上しなかった。

#### 実施例5～6及び比較例6～7

##### 変性TEMPOの合成

アセトン50mlに溶かしたOH-TEMPO（旭電化工業株式会社製LA7RD）50.0g（0.291mol）にトリレンジイソシアネート（住友バイエルウレタン株式会社製TDI）50.68gを加え、室温で24時間攪拌し、イソシアネート含有率が11.96%であることを確認した（理論値12.13%）。アセトンを減圧留去後、乾燥して生成物を得た。

##### 変性ポリマーの製造

PPと各配合剤を窒素置換したニーダーで、200℃で15分間混合し、変性ポリマーを得た。

##### 変性率

PPに対するTDI-TEMPOの変性率を求めるための検量線を作製した。PPと変性TEMPOの比を変量した混合物を、ニーダーで作製し、IR分析を行った。検量線は変性TEMPOの1727 $\text{cm}^{-1}$ のピークに対するPPの1376 $\text{cm}^{-1}$ のピーク比、及び変性TEMPOの1727 $\text{cm}^{-1}$ のピークに対するPPの1460 $\text{cm}^{-1}$

のピーク比の 2 つのピーク比を平均化し、検量線を作製した。同様に表 III で作製した変性ポリマーのピーク比を算出し、検量線により変性率を求めた。

表 I I I

	実施例 5	実施例 6	比較例 6	比較例 7
<u>配合 (重量部)</u>				
PP	100	100	100	100
変性用 TEMPO	1	2	1	2
DCP	0.5	1	—	—
変性率 (重量%)	0.31	0.55	0	0

(注) PP : ポリプロピレン (住友化学株式会社)  
 変性用 TEMPO : 前記合成参照  
 DCP : ジクミルパーオキサイド (アルドリッチケミカル社)<sup>c</sup>

表 III に示すように、実施例 5 及び 6 において、PP に変性 TEMPO 及びパーオキサイドを添加し、高温で混合しているものはポリマーの変性が確認された。比較例 6 及び 7 ではパーオキサイドが添加されていないため、PP の変性はできなかった。

#### 産業上の利用可能性

本発明に従えば、ポリマーの変性により、接着性及び、加工性が改善でき、タイヤ、コンベルト、ホースなどのゴム製品その他、プラスチック製品として有用に使用することができる。

## 請 求 の 範 囲

1. ポリマーに炭素ラジカルを発生させた後、又は発生させながら、そのポリマーと、酸素存在下において常温で安定に存在するフリーラジカルを分子中に有する化合物とを反応させることを含んでなる、ポリマー中に前記フリーラジカルを有する化合物に由来する有機基を導入した変性ポリマーを製造する方法。

2. 前記酸素存在下において常温で安定に存在するフリーラジカルを分子中に有する化合物がニトロキシド、ヒドラジルラジカル、アリロキシラジカル及びトリチルラジカルからなる群から選ばれた少なくとも1種のフリーラジカルを分子中に有する化合物である請求項1に記載の変性ポリマーの製造方法。

3. 前記有機基が炭素数1～30のアルキル基、アリル基、アミノ基、イソシアネート基、ヒドロキシル基、チオール基、ビニル基、エポキシ基、チイラン基、カルボキシル基、カルボニル基含有基、アミド基、エステル基、イミド基、ニトリル基、チオシアン基、炭素数1～20のアルコキシ基、シリル基及びアルコキシシリル基からなる群から選ばれる少なくとも一種の基である請求項1又は2に記載の変性ポリマーの製造方法。

4. 前記ポリマーに炭素ラジカルを発生させる手段が、ラジカル開始剤、電子線、光及び放射線より選ばれる少なくとも1種の手段である請求項1, 2又は3に記載の変性ポリマーの製造方法。

5. ラジカル開始剤の使用量が前記ポリマー100重量部に対し0.1～6.0重量部である請求項4に記載の変性ポリマーの製造方法。

6. 請求項1～5のいずれか1項に記載の製造方法により得られる変性ポリマー。

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/15354

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> C08F08/00, 8/30

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> C08F08/00-8/50

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI (L)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 58-120608 A (Mitsubishi Chemical Industries Ltd.); 18 July, 1983 (18.07.83), Claims; page 2, lower right column to page 3, lower right column (Family: none)	1-6
X	US 4743657 A (Milliken Research Corp.), 10 May, 1988 (10.05.88), Claims; examples 1 to 42 & JP 3-504020 A Claims; examples 1 to 42 & EP 406230 A2 & WO 89/08669 A1	1-6

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:  
 "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance  
 "E" earlier document but published on or after the international filing date  
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)  
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means  
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention  
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone  
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art  
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
 18 February, 2004 (18.02.04)

Date of mailing of the international search report  
 02 March, 2004 (02.03.04)

Name and mailing address of the ISA/  
 Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/15354

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 62-181360 A (Adeka Argus Chemical Co., Ltd), 08 August, 1987 (08.08.87), Claims (Family: none)	1-6
X	JP 63-83169 A (Adeka Argus Chemical Co., Ltd.), 13 April, 1988 (13.04.88), Claims (Family: none)	1-6
X	DE 10208098 A1 (The Yokohama Rubber Co., Ltd.), 17 October, 2002 (17.10.02), Claims & JP 2003-128726 A Claims & US 6653409 B2	1-6

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> C08F8/00、8/30

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> C08F8/00-8/50

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

WPI (L)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 58-120608 A (三菱化成工業株式会社) 1983. 07. 18、特許請求の範囲、第2頁右下欄-第3頁右下欄 (ファミリーなし)	1-6
X	US 4,743,657 A (Milliken Research Corporation)、1988. 05. 10、特許請求の範囲、実施例1-42 & JP 3-504020 A、特許請求の範囲、実施例1-42 & EP 406230 A2	1-6

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

- 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

- 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

18. 02. 2004

国際調査報告の発送日

02. 3. 2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

佐藤 邦彦

4 J

8215

電話番号 03-3581-1101 内線 6825

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
	& WO 89/08669 A1	
X	JP 62-181360 A (アデカ・アーガス化学株式会社) 1987. 08. 08、特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-6
X	JP 63-83169 A (アデカ・アーガス化学株式会社) 1988. 04. 13、特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-6
X	DE 10208098 A1 (The Yokohama Rubber Co., Ltd.) 2002. 10. 17、特許請求の範囲 & JP 2003-128726 A、特許請求の範囲 & US 6653409 B2	1-6